

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-269129

⑥Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成2年(1990)11月2日
C 08 J 5/00	CET	7310-4F	
B 29 C 61/06		7446-4F	
C 08 J 5/18	CET	7310-4F	
C 08 L 53/02	LLY	7142-4J	
G 09 F 3/00	E	6422-5C	
// B 29 C 55/04		7446-4F	
B 29 K 55:00			
B 29 L 105:02			
B 29 L 7:00		4F	
C 08 L 53:00			

審査請求 有 発明の数 4 (全10頁)

⑭発明の名称 熱収縮性成形品

⑯特 願 平2-68274

⑰出 願 昭58(1983)4月6日

⑱特 願 昭58-59165の分割

⑲発 明 者 白 木 利 典 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲発 明 者 森 田 英 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱収縮性成形品

## 2. 特許請求の範囲

1. (A) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が75～95重量%であるブロック共重合体であり、しかも該ブロック共重合体の数平均分子量が100,000～350,000、該ブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が10,000～100,000であるブロック共重合体、30～95重量部、

(B) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%を超え、75重量%未満であるブロック共重合体、70～5重量部

(C) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が10～50重量%であるブロック共重合体を前記成分(A)と成分(B)の合計量100重量部に対して60重量部以下、

からなり、その曲げ弾性率が7,000～18,000kg/cm<sup>2</sup>であるブロック共重合体混合物を延伸し、延伸方向における90℃の熱収縮率が10%以上である熱収縮性成形品

2. (A) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が75～95重量%であるブロック共重合体であり、しかも該ブロック共重合体の数平均分子量が100,000～350,000、該ブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が10,000～100,000であるブロッ

ク共重合体、30～95重量部、

(B) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%を超え、75重量%未満であるブロック共重合体、70～5重量部

(C) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が10～50重量%であるブロック共重合体を前記成分(A)と成分(B)の合計量100重量部に対して60重量部以下、

からなり、その曲げ弾性率が7,000～18,000 kg/cm<sup>2</sup>であるブロック共重合体混合物1軸延伸し、延伸方向における90℃の熱収縮率が10%以上であることを特徴とするブロック共重合体混合物の1軸延伸ラベル用熱収縮性フィルム

### 3. 金属、磁器、ガラス、ポリオレフィン系樹脂、

ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材又はその一部とする容器のラベリングに適した特許請求の範囲第2項記載の1軸延伸ラベル用熱収縮性フィルム

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、低温収縮性、耐衝撃性及び耐環境破壊性に優れたブロック共重合体混合物の熱収縮性フィルム、シート、チューブ等の成形品に関する。

#### (従来の技術)

収縮包装はこれまでの包装技術では避けられなかったダブツキやシワがきれいに解決でき、又商品に密着した包装や異形物の包装が迅速にできることから最近特に食品包装用にその利用が増加している。従来、収縮包装用フィルム、シート等の素材としては、低温収縮性、透明性、機械的強度等の要求特性を満足することから塩化ビニル樹脂が主に使用されている。しかし塩化ビニル樹脂は

塩化ビニルモノマーや可塑剤類の衛生上の問題、償却時の塩化水素の発生問題等からその代替品が強く要望されている。

一方、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンから成るブロック共重合体樹脂は上記の様な諸問題を有せず、しかも良好な透明性と耐衝撃性を有することから食品包装容器の素材として広く利用されつつある。しかしながら、従来知られているブロック共重合体は延伸温度が高く、又収縮を起す温度も高いため熱収縮包装用素材としては不適当であった。

例えば特開昭49-102494号公報及び特開昭49-108177号公報にはそれぞれスチレン系炭化水素含有量50～95重量%のブロック共重合体及び該ブロック共重合体にスチレン系樹脂を配合した組成物を2軸延伸した包装用フィルムが記載されているが、かかるフィルムは熱収縮温度が約100℃以上でなければ十分な収縮率は得られない。

かかるブロック共重合体の低温収縮性を改良す

る方法も特開昭50-6673号公報や特開昭55-5544号公報で試みられている。前者の方法は線状共重合体にチューブラ法を適用することによって有効な高度の配向が起こる様な温度域で膨張延伸して同時2軸配向を行い、良好な低温熱収縮性を持つフィルムを製造する方法である。しかしながら、この方法においては原料樹脂のブタジエン含有量の多寡に応じて極めて限選された温度範囲で膨張延伸を開始し、しかも膨張開始点から膨張終了点に至る延伸帯域のフィルムに厳密にコントロールされた温度勾配をつけなければ所望の低温熱収縮性を持つフィルムが得られず、従って容易に実施し難いという欠点を有する。又、後者の方法はスチレン含有量が65～90%のスチレン・ブタジエンブロック共重合体にスチレン含有量が20～50%のスチレン・ブタジエンブロック共重合体を10～30重量%配合することにより低温収縮性の2軸延伸フィルムを製造する方法であるが、この方法は両者の混練状態が不良の場合、充分な低温収縮性が発現できず、混練方法に高度のテク

ニックを要して容易に実施し難いという欠点を有する。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らはかかる現状に鑑み、低温収縮性の優れたブロック共重合体フィルム、シート等を容易に得る方法について鋭意検討を進めた結果、ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックがある特定の範囲の分子量を有するブロック共重合体或いはこの様なブロック共重合体に低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体や通常の高分子量ビニル芳香族炭化水素重合体を配合した組成物が比較的低温で延伸でき、その目的が達成されることを見出し、特願昭56-22989号、特願昭56-63325号及び特願昭56-95314号を出願した。その後、本発明者らはその改良について更に検討を進めた結果、特定のブロック共重合体を数種組合せることにより低温収縮性のみならず耐衝撃性及び耐環境破壊性に優れた熱収縮性の成形品が得られることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が10～50重量%であるブロック共重合体を前記成分(A)と成分(B)の合計量100重量部に対して60重量部以下、からなり、その曲げ弾性率が7,000～18,000kg/cm<sup>2</sup>であるブロック共重合体混合物を延伸し、延伸方向における90℃の熱収縮率が10%以上である熱収縮性成形品に関する。

本発明において熱収縮性成形品とは、加熱により収縮する特性を有するフィルム、シート或いはチューブ状の成形品を云う。

本発明の熱収縮性成形品は低温において優れた収縮性を有するため、収縮包装工程において高温で長時間加熱すると変質や変形を生じる様な物品の包装、例えば生鮮食料品やプラスチック成形品等の包装に通ずる。又、本発明の熱収縮性成形品は耐環境破壊性に優れ、本発明の熱収縮性成形品で被覆した物品を気温や温度変化の激しい屋外環境下に放置しても破壊しにくいという特長を有する。特に、被覆される物品が金属、磁器、ガラス、

(課題を解決するための手段)

即ち、本発明は、

(A) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が75～95重量%であるブロック共重合体であり、しかも該ブロック共重合体の数平均分子量が100,000～350,000、該ブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が10,000～100,000であるブロック共重合体、30～95重量部、

(B) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックを有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%を超え、75重量%未満であるブロック共重合体、70～5重量部

(C) 少なくとも1個のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共

ポリエステル系樹脂などのように特性、例えば熱膨張率や吸水性などが極めて異なる材質で構成されている場合には、従来の熱収縮性成形品では被覆後の耐環境破壊性が劣り、容易にクラックが入るという欠点を有していたが、本発明の熱収縮性成形品を用いた場合にはこの様な問題がなく、長期の自然環境下における放置に耐える。従って本発明の熱収縮性成形品はかかる利点を生かして、上記の様な材質で構成される容器類のラベルなどの用途にとりわけ好適に利用できる。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する成分(A)、成分(B)或いは成分(C)のブロック共重合体は、いずれも、少なくとも1個、好ましくは2個以上のビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有するブロック共重合体である。ここでビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックとはビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%を超え、好ましくは70重量%以上の重合体ブロック

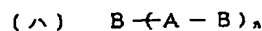
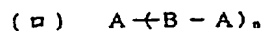
である。また、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、共役ジエンの含有量が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、更に好ましくは90重量%以上の重合体ブロックである。ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロック或いは共役ジエンを主体とする重合体ブロック中にビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのランダム共重合体部分が存在する場合、共重合されているビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、またテーパー（漸減）状に分布していてもよい。

本発明で使用するブロック共重合体は基本的には従来公知の手法で製造でき、例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-14979号公報、特公昭49-36957号公報、特公昭48-2423号公報、特公昭48-4106号公報などに記載された手法があげられるが、各構成ポリマーは後述する要件を満足する様に製造条件を設定しなければならない。

上記の公知の手法はすべて、炭化水素溶剤中で有機リチウム化合物等のアニオン重合開始剤を用

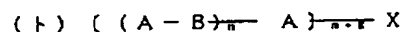
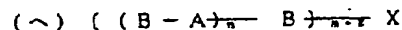
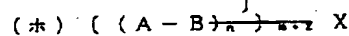
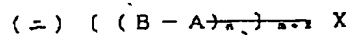
い、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素をブロック共重合する手法である。

本発明においては、ポリマー構造が一般式、



(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエンを主体とする重合体ブロックである。AブロックとBブロックとの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。nは1以上の整数である。)

で表わされる線状ブロック共重合体、あるいは一般式、



(上式において、A、Bは前記と同じであり、Xは例えば四塩化ケイ素、四塩化スズなどのカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物

等の開始剤の残基を示す。m及びnは1以上の整数である。)

で表わされるラジアルブロック共重合体、あるいはこれらのブロック共重合体の任意のポリマー構造の混合物が使用できる。

本発明において、ビニル芳香族炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用する成分(A)のブロック共重合体は、該ブロック共重合体の数平均分子量が100,000~350,000、好ましくは130,000~300,000で、ブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が10,000~100,000、好ましくは15,000~70,000であり、しかもビニル芳香族炭化水素含有量が75~95重量%、好ましくは77~90重量%であるブロック共重合体である。ブロック共重合体(A)の数平均分子量が100,000未満の場合には耐環境破壊性能が劣り、数平均分子量が350,000を超える場合は他成分との混合性及びブロック共重合体混合物の加工性が劣るため好ましくない。又、ブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が10,000未満の場合には引張強度や剛性が劣り、又100,000を超える場合は低温延伸性や低温収縮性が劣るため好ましくない。更にビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%未満の場合は引張強度や剛性が劣り、又95重量%を超える場合は耐衝撃性が劣る

ため好ましくない。

尚、本発明においてブロック共重合体の数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下GPCという）用の単分散ポリスチレンのGPCにより、そのピークカウント数と単分散ポリスチレンの数平均分子量との検量線を作成し、ブロック共重合体のGPCパターンの主ピークカウント数に対応する数平均分子量を検量線から読みとった値を云う。又、ブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量とは、四酸化オスミウムを触媒としてジ・ターシャリーブチルハイドロパーオキサイドによりブロック共重合体を酸化分解する方法（例えば、L.M.KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分（但し平均重合度が約30～50以下のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分は除く）の数平均分子量を、GPC用の単分散ポリスチレンを用いて作成した検量線を使用し、常法（例えば「ゲルクロマ

トグラフィ<基礎編>」講談社発行）に従って算出した値を云う。

次に、本発明で使用する成分(B)のブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%を超え、75重量%未満、好ましくは60～73重量%である。ビニル芳香族炭化水素含有量が50重量%以下の場合には成分(A)との相溶性が十分でなく耐環境破壊性能が劣り、又75重量%以上では耐環境破壊性能が悪化する。本発明においては、耐環境破壊性能の向上という点で、ブロック共重合体(B)の数平均分子量は80,000～250,000、好ましくは100,000～200,000のブロック共重合体を使用するのが好ましい。成分(B)のブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量は特に制限はないが、より低温収縮性の良好な成形品を得る上で該ブロックの数平均分子量が10,000～100,000、好ましくは15,000～70,000のブロック共重合体を用いることが推奨される。

本発明においては、成分(A)と成分(B)のプロ

ック共重合体混合物に、成分(C)としてビニル芳香族炭化水素含有量が10～50重量%、好ましくは15～45重量%のブロック共重合体を配合して使用することにより低温収縮性、耐環境破壊性を悪化することなく耐衝撃性を更に向上させることができる。成分(C)としては、ブロック共重合体の数平均分子量が20,000～250,000、好ましくは40,000～200,000のものが一般に使用できる。

本発明において、成分(A)と成分(B)の重量比は30:70～95:5、好ましくは50:50～90:10である。各成分の配合量がこの範囲外である場合には耐環境破壊性が劣るため好ましくない。又成分(C)の配合量は、成分(A)と成分(B)の合計量100重量部に対して60重量部以下、好ましくは5～50重量部である。成分(C)の配合量が60重量部を超える場合は、引張強度や剛性が劣るため好ましくない。

本発明において、成分(A)と成分(B)及び成分(C)からなるブロック共重合体混合物は、その曲げ弾性率が7000～18,000kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは9000

～16000 kg/cm<sup>2</sup>である。曲げ弾性率が7000kg/cm<sup>2</sup>未満の場合は剛性が劣り、本発明の熱収縮性成形品、例えばフィルム、チューブ等を収縮包装用素材として使用する場合に包装工程においてヘタリを生じて正常な包装ができにくいという問題を生じる。又、曲げ弾性率が18,000を超える場合は耐環境破壊性が劣るため好ましくない。尚、本発明において曲げ弾性率とは、成分(A)と成分(B)及び成分(C)からなるブロック共重合体混合物の曲げ弾性率をJIS-K-7203に基づいて測定した値を云う。

本発明において特に好適なブロック共重合体混合物は、ビニル芳香族炭化水素含有量が77～90重量%、ブロック共重合体の数平均分子量が130,000～300,000、ブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が15,000～70,000であるブロック共重合体を成分(A)とし、ビニル芳香族炭化水素含有量が60～73重量%、ブロック共重合体の数平均分子量が100,000～200,000、ブロック共重合体中に組

込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの数平均分子量が15,000~70,000であるブロック共重合体を成分(b)とするブロック共重合体混合物に更に成分(c)としてビニル芳香族炭化水素含有量が15~45重量%、ブロック共重合体の数平均分子量が40,000~200,000のブロック共重合体を配合したブロック共重合体混合物である。これらを用いた熱収縮性成形品は特に低温収縮性に優れ、延伸方向における80℃の熱収縮率が15%以上という収縮性能を有する。尚、上記の好適な実施態様において、ブロック共重合体中に組込まれているビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量平均分子量と数平均分子量の比( $\overline{M}/\overline{M}_n$ )は、熱収縮性を更に向上させるという点において1.25未満のものが推奨される。

本発明で使用するブロック共重合体は、その基本的な特性、例えば低温収縮性、剛性等を損わない範囲内で水素添加、ハロゲン化、ハロゲン化水素化、エポキシ化、或いは化学反応により水酸基、チオール基、ニトリル基、スルホン酸基、カルボ

ル酸エステル、アクリロニトリル等との共重合体が含まれる。特に好ましいのは、スチレンの単独重合体、スチレンと $\alpha$ -メチルスチレンの共重合体、スチレンとメタクリル酸メチルの共重合体である。

本発明で使用する成分(b)の低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の数平均分子量は、20,000以下、好ましくは200~10,000、更に好ましくは300~5,000である。数平均分子量が20,000を超えると低温収縮性の改良効果がなくなるため好ましくない。特に好ましいものは、数平均分子量が300以上、500未満のものであり、かかる低分子量の重合体または共重合体は低温収縮性の改良効果が極めて良好である。成分(b)の低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の配合量は、成分(a)のブロック共重合体100重量部に対して、5~100重量部、好ましくは10~70重量部、更に好ましくは15~55重量部である。

本発明で成分(c)として使用する比較的分

子量、アミノ基等の官能基の導入を行うなどの改質が行われていてもよい。

本発明では、ブロック共重合体混合物(成分(a)とする)に、低温延伸性及び低温収縮性を改良する目的で低分子量ビニル芳香族炭化水素重合体又は共重合体(成分(b)とする)を配合してもよい。

また、低温延伸性、低温収縮性及び剛性を更に改良する目的でブロック共重合体に前記成分(b)と比較的分子量の高いビニル芳香族炭化水素重合体又は共重合体(成分(c)とする)を配合してもよい。更に、剛性を改良する目的でブロック共重合体に成分(c)のみを配合してもよい。

本発明で使用する成分(b)及び(c)のビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーの単独重合体または共重合体の他、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーと他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル等のメタクリ

ルの高いビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の数平均分子量は、30,000以上、好ましくは50,000~1,000,000、更に好ましくは80,000~500,000である。成分(c)の数平均分子量が30,000未満の場合には、剛性の改良効果が十分でないため好ましくない。成分(c)のビニル芳香族炭化水素重合体または共重合体の配合量は、成分(a)のブロック共重合体混合物100重量部に対して、5~80重量部、好ましくは10~60重量部、更に好ましくは15~45重量部である。

本発明で使用するブロック共重合体混合物又は上記の如きビニル芳香族炭化水素重合体又は共重合体を配合したブロック共重合体組成物には目的に応じて種々の添加剤を添加することができる。好適な添加剤としては30重量部以下のクマロン-インデン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤があげられる。また、各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤等も添加できる。尚、ブロッキング防止剤、滑剤、帯電防止剤としては、例えば脂肪酸アミド、エ

チレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪酸アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル等、又紫外線吸収剤としては、*p*-*t*-ブチルフエニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフエニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,5-ビス-(5'-*t*-ブチルベンゾキサゾリル-2)チオフェン等、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物類が使用できる。これらは一般に0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%の範囲で用いられる。

本発明において成分(A)と成分(B)と成分(C)のブロック共重合体混合物と他の添加剤を混合する方法は、従来公知のあらゆる配合方法によって製造することができる。例えば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、コニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出

機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶剤に溶解または分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

前記のブロック共重合体混合物又はブロック共重合体組成物から熱収縮性の成形品を得るには、従来塩化ビニル樹脂等のフィルム等に対し熱収縮性を対与するために採られている手法が基本的には利用できるが、得られた熱収縮性成形品は90℃における熱収縮率が10%以上、好ましくは15~99%、更に好ましくは20~80%でなければならない。90℃における熱収縮率が10%未満の場合は低温収縮性が悪いため収縮包装工程において該工程を高温かつ均一に調整したり、長時間加熱する必要がある、高温で変質や変形を生じる様な物品の包装が不可能となったり収縮包装処理能力が低下するため好ましくない。尚、本発明において90℃における熱収縮率とは、1軸延伸又は2軸延伸した成形品を90℃の熱水、シリコンオイル、グリセリン等の成形品の特性を阻害しない熱媒体中に5分間浸漬したときの成形品の各

延伸方向における熱収縮率である。

前記のブロック共重合体混合物又はブロック共重合体組成物から熱収縮性の1軸または2軸延伸成形品を得るには、ブロック共重合体混合物又はブロック共重合体組成物を通常のTダイまたは環状ダイからフラット状またはチューブ状に150~250℃、好ましくは170~220℃で押出成形し、得られた未延伸物を1軸延伸または2軸延伸する。例えば1軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合はカレンダーロール等で押出方向に、或いはテンター等で押出方向と直交する方向に延伸し、チューブ状の場合はチューブの押出方向または円周方向に延伸する。2軸延伸の場合、フィルム、シート状の場合には押出フィルムまたはシートを金属ロール等で縦方向に延伸した後、テンター等で横方向に延伸し、チューブ状の場合にはチューブの押出方向及びチューブの円周方向、即ちチューブ軸と直角をなす方向にそれぞれ同時に、あるいは別々に延伸する。

この様にして得られる本発明の熱収縮性成形品

のうち熱収縮性フィルム又はチューブは、一般に厚さが5~500μ、好ましくは10~200μ、更に好ましくは30~100μの範囲になるように調整される。

本発明においては、延伸温度60~120℃、好ましくは80~110℃で、縦方向及び/または横方向に延伸倍率1.5~8倍、好ましくは2~6倍に延伸するのが好ましい。延伸温度が60℃未満の場合には延伸時に破断を生じて所望の熱収縮性成形品が得にくく、120℃を超える場合は低温収縮性の良好なものが得難い。延伸倍率は用途によって必要とする収縮率に対応するように上記範囲内で選定されるが、延伸倍率が1.5倍未満の場合は熱収縮率が小さく熱収縮性包装用として好ましくなく、又8倍を超える延伸倍率は延伸加工工程における安定生産上好ましくない。2軸延伸の場合、縦方向及び横方向における延伸倍率は同一であっても、異っていてもよい。1軸延伸後、または2軸延伸後の熱収縮性成形品は、次いで必要に応じて冷却後直ちに60~105℃、好まし

くは80～95℃で短時間、例えば3～60秒間、好ましくは10～40秒間熱処理して室温下における自然収縮を防止する手段を実施することも可能である。

本発明の1軸延伸または2軸延伸した成形品を熱収縮性包装材として使用する場合、目的の熱収縮率を達成するために150～300℃、好ましくは180～250℃の温度で数秒から数分、好ましくは1～60秒、更に好ましくは2～30秒加熱して熱収縮させることができる。

本発明の1軸延伸または2軸延伸した成形品は、従来の塩化ビニル樹脂系のものに比べ衛生上優れたものであり、その特性を生かして種々の用途、例えば生鮮食品、冷凍食品、菓子類の包装、衣類、文具、玩具等の包装などに利用できる。特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体混合物又はブロック共重合体組成物の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、

いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用があげられる。とりわけ、本発明の1軸延伸した熱収縮性のブロック共重合体混合物又は組成物のフィルムは低温収縮性、耐衝撃性及び耐環境破壊性に優れるため、高温に加熱すると変形を生ずる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性などが本発明の熱収縮性成形品とは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

尚、本発明の熱収縮性成形品が適用できるプラスチック容器を構成する材質としては、上記の樹脂類の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニト

リル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂などを挙げることができる。これらプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

尚、本発明で規定するブロック共重合体混合物を1軸延伸して得た熱収縮性のフィルムを熱収縮性ラベル用素材として使用する場合、延伸方向と直交する方向における90℃の熱収縮率は10%未満、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下であることが好ましい。

本発明を更に詳細に説明するために以下に本発明の実施例を示すが、本発明の内容をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

以下の実施例においては、ポリマー構造、スチ

レン含有量、ブロック共重合体の数平均分子量及びポリスチレンブロックの数平均分子量が第1表に示したようなスチレン-ブタジエンブロック共重合体をシクロヘキサン又はn-ヘキサン中でn-ブチルリチウムを開始剤として重合したものを用いた。

(以下余白)



第 1 表

ポリマー番号	(注1) ポリマー構造	スチレン含有量(重量%)	ブロック共重合体の数平均分子量( $\times 10^{-4}$ )	ポリスチレンブロックの数平均分子量( $\times 10^{-4}$ )
A-1	(B'-S) <sub>n</sub>	85	19	5
A-2	(B'-S) <sub>n</sub>	83	15	2.5
A-3	SI-(B-S) <sub>n</sub>	78	17	3
B-1	(B-S) <sub>n</sub>	70	14	3
B-2	S-B'-S	70	20	6.5
C-1	S-B-S	40	7	1
C-2	(B'-S) <sub>n</sub>	30	16	2

(注1) Sはポリスチレンブロック、Bはポリブタジエンブロック、B'はスチレン含有量50重量%以下のブタジエン・スチレン共重合体ブロックを示す。SIはカップリング剤SiCl<sub>4</sub>の残基である。

第 2 表

		実施例1	実施例2	参考例1	比較例1
ポリマー組成	成分(A)のポリマー番号	A-1	A-2	A-1	A-1
	成分(B)のポリマー番号	B-1	B-2	B-1	B-1
	成分(C)のポリマー番号	C-1	C-2	—	C-1
	成分(A) / 成分(B) / 成分(C) (重量比)	60/40/25	60/40/10	60/40/0	60/40/80
曲げ弾性率 (注2) (kg/cm <sup>2</sup> )		10500	14000	14500	5000
延伸可能最低温度 (注3) (°C)		90	95	90	90
フィルム性能	曇 度 (注4) (%)	3	4	2	6
	パンクチャー強度 (注5) (kg-cm/cm)	3200	2700	2000	> 5000
	(注6) 熱収縮率 (%)	80 °C	33	28	31
		90 °C	50	44	48
	包装機械適性 (注7)	A	A	A	D
被覆品の耐環境破壊性 (注8)		○	○	○	—

実施例1および2、参考例1および比較例1

第2表の配合処法に従ってブロック共重合体混合物を40mmφ押出機を用いてそれぞれシート状に成形した後、約3倍に1軸延伸して厚さ約80μmのフィルムを作製した。各フィルムの性能を第2表に示した。

本発明の熱収縮性のフィルムは低温延伸性、低温収縮性、容器被覆性能、耐環境破壊性能に優れているだけでなく、(C)成分を配合することにより耐衝撃強度が向上し、熱収縮性ラベル用素材として好適であることが分かる。

尚、実施例1および2の1軸延伸フィルムにおいて、延伸方向と直交する方向における90℃熱収縮率は5%未満であった。

(以下余白)

(注2) JIS K-7203

(注3) 延伸速度 1.0 m/min で延伸

(注4) JIS K-6714 に準拠

(注5) JIS P-8134 に準拠

(注6) 延伸可能最低温度で延伸した各フィルムを80℃、又は90℃のシリコンオイル中に5分間浸漬し、次式により算出した。

$$\text{熱収縮率(\%)} = \frac{l - l'}{l} \times 100$$

$l$  ; 収縮前の長さ

$l'$  ; 収縮後の長さ

(注7) 延伸した方向を円周方向に、そして延伸方向と直交する方向を縦方向にして円筒状にシール加工し、これをシュリンクラベル自動機によりガラスボトルに装着し、更にシュリンク工程(約200℃の熱風の熱源を有する収縮トンネル)で加熱収縮させてガラスボトルに密着させた。密着した熱収縮性フィルムの状態を観察

し、包装機械適性を判定した。

A: シワや位置のずれもなく、密着性良好

D: 装着時フィルムにヘタリを生じ、スムーズな自動装着不能。

(注8) 注7で作製した熱収縮性ラベル被覆品を屋外の自然環境下に2週間放置し、被覆フィルムにミクロクラックやヒビ割れを生じたりするか否かを観察した。

○: ミクロクラックやヒビ割れが全く認められない。

×: ミクロクラック又は/及びヒビ割れが認められる。

実施例3および参考例2および3

第3表の配合処方に従ってブロック共重合体混合物を40mmφ押出機でそれぞれシート状に成形した後、2軸延伸装置(岩本製作所)により延伸倍率3倍で2軸延伸を行った。押出機の押出温度条件は、シリンダー温度150℃~200℃、Tダイ200℃であり、Tダイより押出されたシー

トを2軸延伸装置に通して延伸した。延伸温度は1軸延伸における延伸可能最低温度と同一の温度に設定した。各フィルムの性能を第3表に示した。

(以下余白)

第 3 表

		実施例 3	参考例 2	参考例 3		
ポリマー組成	成分(A) の ポリマー番号	A - 1	A - 1	A - 3		
	成分(B) の ポリマー番号	B - 1	B - 1	B - 2		
	成分(C) の ポリマー番号	C - 1	—	—		
	成分(A)/成分(B) ／成分(C) (重量比)	60/40/25	60/40/0	90/10		
フィルム性能	曇 度 (%)		2	1	1	
	バックチャ - 強 度 (kg - cm / cm)		3500	2400	3300	
	熱収縮性 (%)	80℃	タテ	35	33	29
			ヨコ	33	33	28
		90℃	タテ	53	51	45
			ヨコ	52	51	45
	被覆品の 耐環境破壊性		○	○	○	

(発明の効果)

本発明の熱収縮性成形品は、低温において優れた収縮性を有しており、収縮工程において高温で長時間加熱することのできない、生鮮食料品等の包装に極めて有効である。

また、耐衝撃性、耐環境破壊特性に優れているので取扱いが容易となり、産業上の利用価値は大きい。

特許出願人 旭化成工業株式会社